

IAP20 Rec 3767/10 23 DEC 2005

COMPOSITION POLYORGANOSILOXANE MONOCOMPOSANTE
RETICULANT EN ELASTOMERE SILICONE

Société RHODIA CHIMIE

5

Abrégé du contenu technique de l'invention

10 L'invention concerne des compositions polyorganosiloxane (POS)
monocomposantes stables au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en
présence d'eau, en élastomère, compositions comprenant au moins un
polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable, une charge minérale et un
catalyseur de réticulation, caractérisée en ce que le POS présente des extrémités
15 fonctionnalisées non-alcoxylées, notamment des extrémités de type alcoxy,
oxime, acyle et /ou énoxy, de préférence alcoxy, en ce que la composition est
essentiellement dépourvue de POS à extrémités hydroxylées, et en ce que le
catalyseur est un composé du vanadium. L'invention concerne également le
mastic élastomère durci et réticulé.

20

Le domaine de l'invention est celui des mastics silicones monocomposants, stables au stockage en absence d'humidité, et réticulant par polycondensation en élastomères adhérent sur divers supports, à température ambiante (par exemple 5 à 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante).

5 Les formulations des élastomères réticulant par polycondensation fait généralement intervenir une huile silicone, généralement polydiméthylsiloxane (PDMS), à terminaisons hydroxylées, éventuellement pré-fonctionnalisées par un silane de façon à présenter des extrémités $\text{Si}(\text{OR})_a$, un réticulant $\text{R}_b\text{Si}(\text{OR}')_{4-b}$, où $b < 3$, un catalyseur de polycondensation, classiquement un sel d'étain ou un
10 titanate d'alkyle, une charge de renfort et d'éventuels autres additifs comme des charges de bourrage, des promoteurs d'adhérence, des colorants, des agents biocides, etc. Lors de la réticulation, l'humidité atmosphérique (ou éventuellement introduite dans une partie de la composition dans le cas des bicomposants) permet la réaction de polycondensation, qui conduit à la formation du réseau
15 élastomérique.

Ces élastomères peuvent être utilisés en mono ou en bicomposant, dans un large domaine d'application, comme le collage, l'étanchéité et le moulage. Les plus grands débouchés sont l'apanage des produits monocomposants ou mastics qui réticulent à l'aide de l'humidité de l'air.

20 De tels mastics à base d'élastomères silicones, sont notamment utilisés dans le bâtiment, en tant que moyen d'étanchéification, de jointoiment et/ou d'assemblage entre autres. Les propriétés rhéologiques de ces mastics silicones monocomposants (forme pâteuse) font l'objet de beaucoup d'attention dans ces applications. Il en va de même en ce qui concerne leur résistance aux intempéries
25 et à la chaleur, leur flexibilité à basse température, leur facilité de mise en oeuvre et leur réticulation/durcissement rapide in situ, au contact de l'humidité de l'air.

Lors de sa prise, le mastic forme d'abord une peau superficielle (prise en surface), puis la réticulation doit se poursuivre à cœur jusqu'à durcissement complet (prise à cœur). La cinétique de prise est un critère essentiel des mastics.
30 Il est donc d'un grand intérêt de pouvoir disposer de compositions monocomposantes réticulables à cœur ayant une cinétique de prise aussi rapide que possible.

US-A-4 357 443 décrit une composition monocomposante réticulable à température ambiante, comprenant un polydiorganosiloxane à extrémités silanol, un alcoxysilane et un composé du vanadium. Ce document mentionne l'usage du composé du vanadium comme catalyseur de la réticulation et l'alcoxysilane
5 comme réticulant. Cependant les composés au vanadium présentent une forte réactivité vis-à-vis des extrémités silanol du polydiorganosiloxane, et il est donc plus que probable que le composé du vanadium vient se greffer sur les extrémités du polydiorganosiloxane et joue un rôle de réticulant. Il apparaît en outre que la capacité à réticuler à cœur n'est pas conservée après vieillissement de la
10 composition, lorsque cette dernière ne comprend pas l'alcoxysilane (méthyltriméthoxysilane). Ce document ne démontre pas que le composé du vanadium puisse développer une activité de catalyseur *per se* dans des compositions réticulables en élastomère.

EP-A-0 164 470 décrit des compositions silicone réticulables en couche
15 mince pour l'anti-adhérence. Ces compositions font appel à des huiles silicone spécifiques et à des catalyseurs organométalliques variés appartenant aux familles suivantes : esters du titane, esters du zirconium, esters de l'hafnium, esters d'oxyde de vanadium. L'enseignement de ce document se limite à la capacité de ces catalyseurs à induire la réticulation de compositions spécifiques
20 en couche mince, sans qu'il puisse être tiré aucun enseignement sur la capacité de ces catalyseurs à pouvoir conduire à la réticulation à cœur dans le cadre de compositions pour mastic.

La présente invention a pour objectif de proposer une composition de mastic silicone monocomposant, stable au stockage en l'absence d'humidité, apte
25 à réticuler/durcir rapidement en élastomère adhérent à température ambiante (5-35°C) et en présence d'eau essentiellement apportée par l'humidité ambiante. En particulier, un objectif est de proposer une telle composition déployant une cinétique de prise en surface remarquablement rapide, suivie d'une prise à cœur complète.

30 Un autre objectif de l'invention est de proposer une telle composition ne dégageant pas de produit volatile toxique lors de la réticulation.

Ces objectifs, ainsi que d'autres, sont atteints par l'emploi d'un composé du vanadium, comme catalyseur ou accélérateur de la réaction de réticulation d'une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, composition

5 dans laquelle les POS sont des POS linéaires réticulables non hydroxylés et présentant des extrémités fonctionnalisées de type alcoxy, oxime, acyle et /ou énoxy, de préférence alcoxy. L'invention n'exclut pas la présence d'une proportion minoritaire de POS comportent des groupes OH, i.e. pouvant représenter moins de 10 μmol en OH par g de composition. En effet, ces POS peuvent être issus

10 d'une réaction de fonctionnalisation d'un POS à terminaisons hydroxylées avec un réticulant adapté et en présence d'un catalyseur de fonctionnalisation, et il peut toujours subsister quelques chaînes POS avec des terminaisons hydroxylées. De préférence, les POS selon l'invention en sont entièrement dépourvus. La composition peut en outre comprendre les autres ingrédients

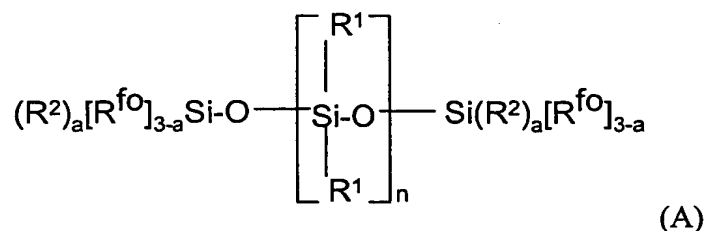
15 classiques, notamment une charge.

L'invention a donc pour objet une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, composition comprenant au moins un polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable, une charge minérale et un

20 catalyseur de réticulation, caractérisée en ce que le POS présente des extrémités fonctionnalisées non-hydroxylées, notamment des extrémités de type alcoxy, oxime, acyle et /ou énoxy, de préférence alcoxy, en ce que la composition est essentiellement dépourvue de POS hydroxylés, i.e. moins de 10 μmol en OH par g de composition, et en ce que le catalyseur est un composé du vanadium.

25 Dans un mode de réalisation préféré, ladite composition est caractérisée en ce qu'elle comprend :

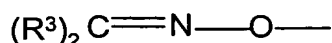
-A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable **A** de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- 5 - les substituants R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants de fonctionnalisation R^{fO} , identiques ou différents, représentent chacun :

- 10 • un reste oxime de formule :



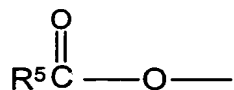
avec R^3 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 , un alcényle en C_2 - C_8 ,

- 15 • un reste alcoxy de formule :



avec R^4 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 et $b = 0$ ou 1 ;

- un reste acyle de formule :



20

avec R^5 représentant un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , ramifié ou non, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique,

- un reste énoxy de formule :



avec les R^6 , identiques ou différents, représentant un hydrogène ou un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , ramifié ou non, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique,

- n a une valeur suffisante pour conférer au POS **A** une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;

- a est zéro ou 1 ;

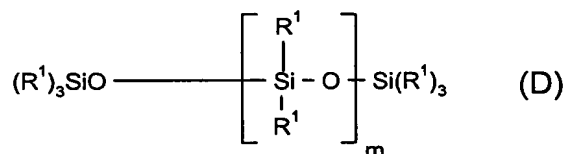
-B- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane **B** fonctionnalisée par au moins un radical R^{fo} répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (motif M), $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (motif D), $R^1SiO_{3/2}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux R^1 , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux fonctionnels R^{fo} allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux R^1 sont des radicaux R^{fo} ;

-C- éventuellement au moins un réticulant **C** de formule :



avec R^2 , R^{fo} et a étant tels que définis ci-dessus,

-D- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane **D** linéaire non réactif et non fonctionnalisé R^{fo} et de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane **A** de formule (A) ;

- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (D) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

-E- une quantité efficace d'un composé du vanadium **E** comme catalyseur ou accélérateur de réticulation ;

-F- une charge minérale **F**, notamment charge de renfort et/ou de bourrage, de préférence à base de silice ;

-H- éventuellement au moins un agent auxiliaire H.

Les composés du vanadium E peuvent être des composés du vanadium aux degrés d'oxydation 3 (V^3), 4 (V^4) ou 5 (V^5).

Dans un premier mode de réalisation, le composé E est un composé du V^5 ,
 5 et en particulier un composé de formule (E_1) : X_3VO dans laquelle les radicaux X, identiques ou différents, sont choisis parmi : les ligands radicalaires X à 1 électron, notamment alcoxy ou atome d'halogène et les ligands LX radicalaires à 3 électrons, en particulier un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate,
 10 d'un acide carboxylique.

La définition des ligands est tirée de l'ouvrage « Chimie Organométallique » de Didier Astruc, publié en 2000 par EDP Sciences, Cf. notamment Chapitre 1, « Les complexes monométalliques », pages 31 et suivantes.

15 Par groupe alcoxy, on entend plus particulièrement un groupe OR dans lequel R est un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{13} , notamment C_1 - C_8 , de préférence C_1 - C_4 , ou un cycloalkyle en C_3 - C_8 . Comme composés du V^5 répondant à cette définition, on peut citer à titre d'exemple les vanadates trialcoxy, de préférence les suivants : $[(CH_3)_2CHO]_3VO$, $(CH_3CH_2O)_3VO$, $[(CH_3)_3CO]_3VO$,
 20 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_3VO$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_3VO$.

Comme atome d'halogène, on peut citer Cl, Br et F, et l'on préfère Cl.

Comme dérivé de l'acétylacétone ou d'un composé allylé; on peut citer notamment les radicaux acétylacétonato ($CH_3COCHCOCH_3$) et allyle ($CH_2=CH-CH_2$).

25 Dans un autre mode de réalisation, le composé E est un composé du V^4 , et en particulier un composé de formule (E_2) : X_2VO dans laquelle les radicaux X, identiques ou différents, sont choisis parmi : les ligands radicalaires X à 1 électron, notamment alcoxy ou atome d'halogène, comme décrit supra, et les ligand LX radicalaires à 3 électrons, en particulier un ligand dérivé de
 30 l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate, d'un acide carboxylique.

A titre d'exemple d'un tel composé (E_2), on peut citer $VOHa_2$ ($Ha =$ halogène, e.g. Br, F, Cl), notamment $VOCl_2$, $[(CH_3)_2CHO]_2VO$, $(CH_3CH_2O)_2VO$, $[(CH_3)_3CO]_2VO$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_2VO$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_2VO$.

Comme dérivé de l'acétylacétone ou d'un composé allylé; on peut citer
 5 notamment les radicaux acétylacétonato ($CH_3COCHCOCH_3$) et allyle ($CH_2=CH-CH_2$).

Dans un autre mode de réalisation, le composé **E** est un composé du V^4 de formule (E_3) : VX_4 dans laquelle les X, identiques ou différents, sont choisis parmi les halogènes, notamment Br, F ou Cl, et les alcoxy OR avec R représentant
 10 notamment un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{13} , notamment C_1-C_8 , de préférence C_1-C_4 ou un cycloalkyle en C_3-C_8 .

A titre d'exemple d'un tel composé du vanadium (E_3), on peut citer les composés suivants : $[(CH_3)_2CHO]_4V$, $(CH_3O)_4V$, $(CH_3CH_2O)_4V$, $[(CH_3)_3CO]_4V$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_4V$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_4V$.

15 Dans encore un autre mode de réalisation, le composé **E** est un composé du V^3 , et en particulier un composé de formule (E_4) : XVO dans laquelle le radical X est un ligand LX radicalaires à 3 électrons, en particulier un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate, d'un acide carboxylique. Comme dérivé de
 20 l'acétylacétone ou d'un composé allylé; on peut citer notamment les ligands acétylacétonato ($CH_3COCHCOCH_3$) et allyle ($CH_2=CH-CH_2$).

Dans encore un autre mode de réalisation, le composé **E** (E_5) est un composé du V^5 avec des ligands L_2X radicalaires à 5 électrons, notamment diényles, en particulier cyclopentadiényle, e.g. $(C_5H_5)_2V$ ou $(C_5H_5)_2VCl_2$.

25 La composition selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 10, de préférence 0,5 à 6 parties en poids de catalyseur de réticulation/durcissement **E**.

Le catalyseur peut être à l'état solide ou liquide. Il peut être incorporé seul ou dans un solvant anhydre approprié, par exemple une huile silicone.

La composition de mastic silicone monocomposant selon l'invention
 30 possède toutes les propriétés intéressantes et propres à ce type de produit et présente au surplus une cinétique de réticulation rapide et en particulier une cinétique de prise en surface inégalée. Elle peut être utilisée pour produire des

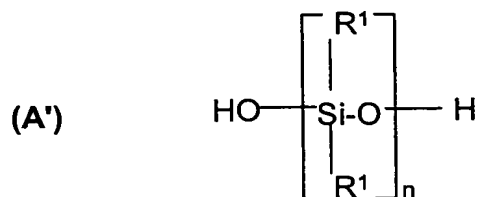
pièces en élastomère ayant les épaisseurs classiques dans ce type d'application, à savoir notamment des épaisseurs allant de 0,5 ou 1 mm à quelques centimètres. Typiquement dans le domaine des joints, l'épaisseur peut être comprise entre 0,5 ou 1 mm et 1,5 ou 2 cm.

- 5 En outre, la composition de mastic selon l'invention est économique et conduit à des élastomères réticulés doués de propriétés mécaniques avantageuses et adhérent sur de nombreux supports.

La composition selon l'invention correspond à une forme de réalisation dans laquelle le constituant essentiel, à savoir le POS **A** est fonctionnalisé au
 10 niveau de ses extrémités (généralement initialement porteuses de fonctions hydroxyles) par des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} provenant d'un silane réticulant **C**. Les OH du précurseur du POS **A** ont réagi avec les R^{fo} du silane réticulant **C**, par condensation.

Le POS **A** est fonctionnalisé selon des techniques connues de l'homme du
 15 métier. Ce POS **A** fonctionnalisé correspond à une forme stable en absence d'humidité, du mastic monocomposant ici considéré. En pratique, cette forme stable est celle de la composition conditionnée en cartouches hermétiquement fermées, qui seront ouvertes par l'opérateur lors de l'utilisation et qui lui permettront d'appliquer le mastic sur tous les supports souhaités.

- 20 Le précurseur hydroxylé **A'** du POS **A** fonctionnalisé R^{fo} est généralement un polydiorganosiloxane α,ω -hydroxylé de formule :



avec R^1 et n tel que défini ci-dessus dans la formule (A).

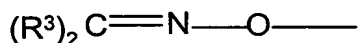
- 25 L'éventuelle résine POS **B** fonctionnalisée R^{fo} peut être produite de la même façon que le POS **A** fonctionnalisé R^{fo} , par condensation avec un silicone réticulant **C** porteur de radicaux de fonctionnalisation R^{fo} .

Le précurseur de la résine POS **B** fonctionnalisée R^{fo} peut être une résine POS **B'** hydroxylée répondant à la définition donnée ci-dessus pour **B** à la différence qu'une partie des radicaux R^1 correspondent à des OH.

La composition de mastic monocomposant selon l'invention peut être du type acide (acétoxy...) ou bien encore du type neutre (enoxys, oxime, alcoxy...).

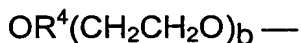
Selon une disposition préférée de l'invention, la composition de mastic silicone monocomposant concernée est plutôt de type neutre, par exemple oxime ou alcoxy, ce qui signifie que les substituants de fonctionnalisation R^{fo} des formules **A**, **B** et **C**, identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste oxime de formule :



avec R^3 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 , un alcényle en C_2 - C_8 , de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle, vinyle, allyle;

- et/ou un reste alcoxy de formule :



avec R^4 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_1 à C_8 , de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle et méthylglycol, et $b = 0$ ou 1 .

Dans un mode plus préféré de réalisation de l'invention, les substituants de fonctionnalisation R^{fo} sont de type alcoxy et répondent à la formule $OR^4(OCH_2CH_2)_b$ telle que définie ci-dessus.

Parmi les auxiliaires **H** ou additifs particulièrement intéressants pour la composition selon l'invention, on citera les promoteurs d'adhérence.

Ainsi la composition POS de mastic monocomposant selon l'invention peut comprendre au moins un promoteur d'adhérence **H1** non nucléophile en particulier et non aminé, de préférence choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois :

- (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et

(2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux (méth)acrylate, époxy, et alcényle, et plus préférentiellement encore dans le groupe comportant :

- le vinyltriméthoxysilane (VTMO),
- 5 - le 3-Glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GLYMO),
- le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MEMO),
- et leur mélanges.

Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs de la composition selon l'invention, il importe de préciser que les substituants R^1 des polymères POS **A** fonctionnalisés, des résines **B** fonctionnalisées R^{fo} et des polymères **D** facultatifs non fonctionnalisés peuvent être sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de
- 15 carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de
- 20 carbone,

les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

Plus précisément encore, et à titre non limitatif, les substituants R^1 mentionnés ci-dessus pour les polymères POS **A** et **D** (facultatifs) comprennent :

- 25 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de
- 30 carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,

- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2-yle,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux β -cyanoéthyle et γ -cyanopropyle.

A titre d'exemples concrets de motifs siloxyle D : $(R^1)_2SiO_{2/2}$ présents dans les diorganopolysiloxanes **A** fonctionnalisés R^{fo} de formule (A) et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs **D** facultatifs de formule (D), on peut citer :

- $(CH_3)_2SiO$,
- $CH_3(CH_2=CH)SiO$,
- $CH_3(C_6H_5)SiO$,
- $(C_6H_5)_2SiO$,
- $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$,
- $NC-CH_2CH_2(CH_3)SiO$,
- $NC-CH(CH_3)CH_2(CH_2=CH)SiO$,
- $NC-CH_2CH_2CH_2(C_6H_5)SiO$.

Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polymères fonctionnalisés **A** de formule (A) un mélange constitué de plusieurs polymères -de préférence initialement hydroxylés, puis fonctionnalisés R^{fo} -, qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères fonctionnalisés **A** de formule (A) peuvent éventuellement comprendre des motifs siloxyle T de formule $R^1SiO_{3/2}$ et/ou des motifs siloxyles Q : $SiO_{4/2}$, dans la proportion d'au plus 1 % (ce % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères **D** non fonctionnalisés et non réactifs **D** (facultatifs) de formule (D).

Les substituants R^1 des polymères fonctionnalisés **A** et des polymères non réactifs et non fonctionnalisés **D** (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de

leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radiaux méthyle.

- 5 On met en oeuvre des polymères fonctionnalisés **A** ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 10.000 à 200.000 mPa.s.

- S'agissant des polymères non fonctionnalisés **D** (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence
10 allant de 50 à 150.000 mPa.s.

 Les polymères non réactifs et non fonctionnalisés **D**, quand on les utilise, peuvent être introduits en totalité ou en plusieurs fractions et à plusieurs stades ou à un seul stade de la préparation de la composition.

- Les éventuelles fractions peuvent être identiques ou différentes en termes
15 de nature et/ou de proportions. De préférence, **D** est introduit en totalité à un seul stade.

- Comme exemples de substituants R^1 des résines POS **B** fonctionnalisées R^{fo} qui conviennent ou qui sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux R^1 du type de ceux mentionnés nommément ci-avant pour les
20 polymères fonctionnalisés **A** et les polymères non réactifs et non fonctionnalisés **D** (facultatifs). Ces résines silicones sont des polymères polyorganosiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

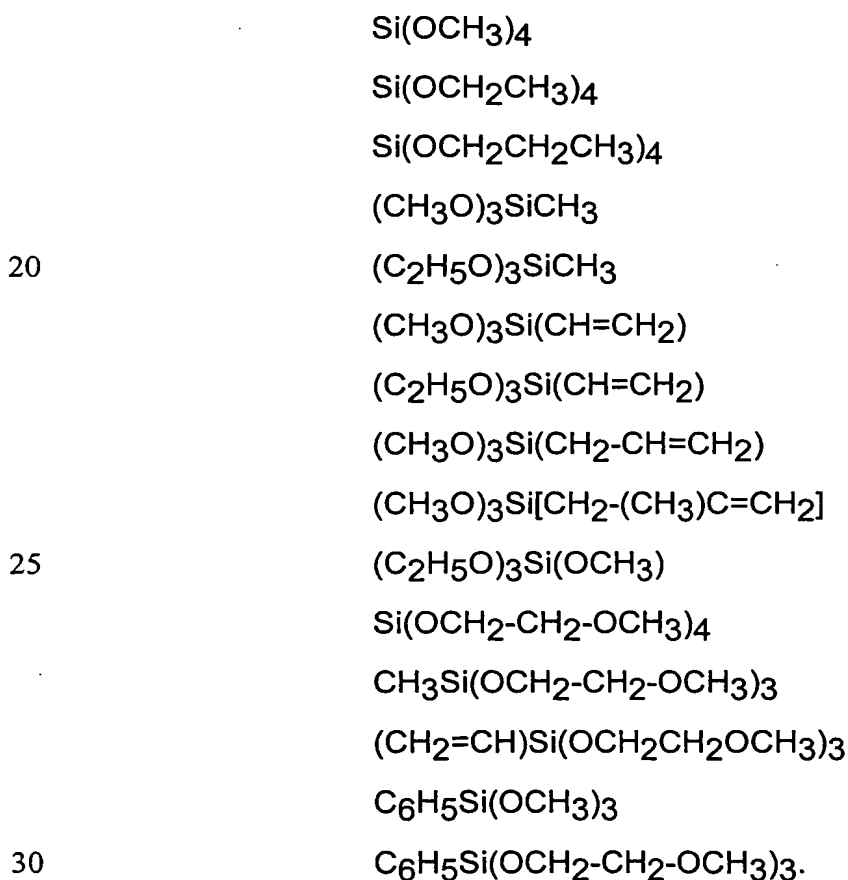
- 25 De préférence, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines POS **B** fonctionnalisées R^{fo} ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines TD et MDT fonctionnalisées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement R^{fo} allant de
30 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants R^1

sont des radicaux méthyle. Les groupements fonctionnels R^{fo} des résines **B** peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

Concernant les POS **A** fonctionnalisés et les réticulants **C**, on peut citer à titre d'exemples concrets de substituants R^2 qui conviennent particulièrement, les
 5 mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants R^1 des polymères fonctionnalisés **A** et des polymères non fonctionnalisés et non réactifs **D**.

S'agissant des substituants R^3 , R^4 , R^5 constitutifs des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} , on mentionnera que les radicaux alkyles en C_1 - C_4 , tels que
 10 les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle, s'avèrent plus spécialement appropriés.

Selon le mode préféré de réalisation de la composition, selon l'invention, les radicaux R^{fo} utilisé pour la fonctionnalisation du POS initialement hydroxylé sont de type alcoxy et plus préférentiellement encore sont issus de réticulants
 15 silanes **C** choisis dans le groupe comprenant



En pratique, les réticulants silane **C** porteurs des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} sont choisis parmi :

$Si(OC_2H_5)_4$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$, $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$, $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$.

- 5 Suivant un mode de réalisation de l'invention, la composition comprenant le POS **A** et le catalyseur au vanadium, peut aussi comprendre au moins un réticulant **C** comme décrit supra.

La charge minérale **F** peut être constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes.

10

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention, conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices.

15

On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et, de préférence, comprise entre 100 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

20

Selon une variante, la charge **F** peut être constituée, au-delà des silices, par des charges blanches opacifiantes, telles que des carbonates de calcium, des oxydes de titane ou d'aluminium, voire même par des noirs de fumées.

En pratique, les charges **F** peuvent se présenter sous la forme de produits minéraux et/ou organiques plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micron ; parmi les charges préférées figurent le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, la poudre de liège, la sciure de bois, les phtalocyanines, les fibres minérales et organiques, les polymères organiques

25

30

(polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle).

Ces charges peuvent être modifiées en surface, et plus spécialement les charges d'origine minérale, par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclo- polysilazanes (brevets FR 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

En combinaison avec ces charges peuvent être utilisés des pigments minéraux et/ou organiques ainsi que des agents améliorant la résistance thermique (sels et oxydes de terres rares tels que les oxydes et hydroxydes cériques) et/ou la résistance à la flamme des élastomères. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogénés, les dérivés organiques du phosphore, les dérivés du platine tels que l'acide chloroplatinique (ses produits de réaction avec des alcanols, des éthers-oxydes), les complexes chlorure platineux-oléfines. Ces pigments et agents représentent ensemble au plus 20 % du poids des charges.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la composition POS de mastic monocomposant composant :

- 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) **A** fonctionnalisé(s) par R^{fo} ,
- de 0 à 30, de préférence de 5 à 15, parties en poids de résine(s) hydroxylée(s) **B**,
- de 2 à 15, de préférence de 3,5 à 12, parties en poids de réticulant(s) **C**,

- de 0 à 60, de préférence de 5 à 60, parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non fonctionnalisés et non réactifs **D**,
- de 0,1 à 10 de préférence de 0,5 à 6 parties en poids de catalyseur de réticulation/durcissement **E**
- 5 - de 2 à 250, de préférence de 10 à 200, parties en poids de charge à base de silice et/ou de carbonate **F**, et
- de 0 à 20, notamment de 0,1 à 20, de préférence de 0,1 à 10, parties en poids de promoteur d'adhérence **H**.

D'autres agents auxiliaires et additifs **H** usuels peuvent être incorporés à la
 10 composition selon l'invention ; ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

Les compositions conformes à l'invention durcissent à température ambiante et notamment à des températures comprises entre 5 et 35°C en présence d'humidité. Le durcissement (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur
 15 vers l'intérieur de la masse des compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau, puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Ces compositions peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiment dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le
 20 PVC, le PMMA ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour
 25 objet un élastomère, en particulier élastomère susceptible d'adhérer sur différents substrats, obtenu par réticulation et durcissement de la composition de mastic silicone monocomposante décrite ci-dessus.

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un
 30 réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacer éventuellement l'air chassé par un gaz anhydre, par exemple par de l'azote.

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un composé du vanadium
 5 comme catalyseur d'une composition polyorganosiloxane (POS)
 monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en
 présence d'eau, en élastomère, composition comprenant au moins un
 polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable et une charge minérale, le POS
 présentant des extrémités fonctionnalisées non-alcoylées, notamment des
 10 extrémités de type alcoxy, oxime, acyle et/ou énoxy, de préférence alcoxy, la
 composition étant essentiellement, de préférence totalement, dépourvue de POS
 à extrémités hydroxylées. Dans le cadre de cette utilisation, le composé du
 vanadium, le POS, la charge et les éventuels autres constituants, dans leurs
 diverses modalités, sont tels que décrits supra.

15 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui
 suivent.

EXEMPLES

Exemple comparatif 1 : Formulation d'un RTV1 catalysé par $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 791 g
 20 d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile hydroxylée) de viscosité
 environ 135 000 mPa.s, 240 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -triméthylsilylée
 (huile méthylée) de viscosité environ 100 mPa.s, 3,6 g d'un polyéther type Breox
 B225® et 36,0 g de réticulant type vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé
 à 200 Tr/min pendant 2 min et 4,6 g d'un catalyseur de fonctionnalisation à la
 25 lithine sont introduits dans la cuve. On laisse la réaction de fonctionnalisation se
 produire pendant 4 min sous agitation de 400 Tr/min, puis 114 g de silice de
 pyrogénéation développant une surface spécifique d'environ 150 m²/g sont
 incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400
 Tr/min) pour achever la dispersion de la silice dans le mélange.

30 On introduit alors en 30 s 15,6 g (soit 3,8 mmol/100 g) de catalyseur
 (tétrabutoxyde de titane $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$). On mélange 4 min à 400 Tr/min, puis 6

min à 130 Tr/min sous un vide de 29 mbar. On obtient une pâte qui est transférée dans une cartouche fermée hermétiquement.

Exemple 2 : Formulation d'un RTV1 catalysé par $[(CH_3)_2CH-O]_3VO$

- 5 Le procédé est identique au précédent mais au lieu d'introduire le catalyseur au titane, on introduit 11,2 g (soit 3,8 mmol/100 g) de catalyseur triisopropoxyde de vanadyl $[(CH_3)_2CH-O]_3VO$.

Résultats des exemples 1 et 2 :

catalyseur	Ti(OBu) ₄		$[(CH_3)_2CH-O]_3VO$	
	initiale	vieilli*	initiale	vieilli*
conditions				
Coulabilité (mm en 30 min)	1	Nd	0	Nd
Extrusion (buse 3 mm sous 3 bars)	60,4	Nd	47,5	Nd
Temps de Formation de Peau (min)	11	Nd	1	Nd
Temps hors collant (min)	> 120	Nd	30	Nd
Propriétés après 7 j de réticulation :				
Résistance à la rupture (Mpa)	1,95	Nd	2,1	Nd
Allongement à la rupture (%)	650	Nd	590	Nd
Module à 100 % (Mpa)	0,36	Nd	0,43	Nd
Dureté 6 mm (Shore A)	17,5	11	21	15

- 10
- *Cartouche vieillie 21 jours à 50° C (vieillessement accéléré)
 - Nd : non déterminé

- 15 **Commentaires :** Avec la catalyse au vanadium, on obtient un produit stable ayant des propriétés équivalentes au témoin utilisant un catalyseur classique. On remarque un niveau de réticulation supérieur. L'avantage majeur est qu'il procure une cinétique de prise et notamment une cinétique de prise en surface (caractérisée à la fois par le TFP défini ci-dessus et le temps hors collant) extrêmement rapide comparé au témoin utilisant un catalyseur au titane.

Après un test de vieillissement, la prise du mastic catalysé au $[(CH_3)_2CH-O]_3VO$ continue de réticuler et de former un réseau parfaitement compatible avec l'application alors que le mastic au $Ti(Obu)_4$ est en retrait.

5 **Exemple 3 : Synthèse d'une base non catalysée (empâtage)**

Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 1030 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50 000 mPa.s et 33,0 g de réticulant type vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min pendant 2 min et 4,2 g d'un catalyseur de fonctionnalisation à la lithine sont introduits dans la cuve. On laisse la réaction de fonctionnalisation se produire pendant 4 min sous agitation de 400 Tr/min, puis 33,0 g de silice de pyrogénéation développant une surface spécifique d'environ 150 m²/g sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400Tr/min) pour en achever la dispersion de la silice dans le mélange. On obtient un fluide viscoélastique assez épais mais encore coulant. L'empâtage obtenu est dégazé sous vide (6 min à 130 Tr/min sous vide de 30 mbar), puis transféré dans un récipient pour stockage.

20 **Exemple 4 : Ajout de catalyseurs dans l'empâtage**

Pour obtenir un élastomère réticulant avec l'humidité atmosphérique, on a ajouté, à 30-X g de l'empâtage obtenu à l'exemple 3, une quantité X de différents catalyseur de condensation correspondant à une quantité fixée en moles d'espèce catalytique.

Les différents catalyseurs comparés sont :

- 25 - le FASCAT® 4202 CL de Atofina (dilaurate de dibutylétain) contenant 18,1 % d'étain ;
- le titanate de tétrabutyle (« TBT ») contenant 14,1 % de titane ;
- le triisopropoxyde de vanadyl $[(CH_3)_2CH-O]_3VO$ contenant 20,9 % de vanadium;
- 30 - le trichlorure de vanadyl Cl_3VO contenant 29,4 % de vanadium;
- le naphtéate de vanadyl à 35 % (« NaVO ») dans l'acide naphtéique à environ 3 % de vanadium;

Résultats :

Les potentialités catalytiques de chaque composition ont été évaluées de trois façons :

- 5 - le temps de formation de peau « TFP » (temps au bout duquel on observe une réticulation superficielle) ;
- la persistance d'un toucher collant à 24 h (« TC 24h ») ;
- la dureté (en Shore A) au bout de 7 jours de réticulation à 23°C/50% HR (dureté des faces dessus/dessous d'un pion de 6 mm d'épaisseur environ)
- 10 norme ASTM-D-2240.

catalyseur	X (%)	[cata] ($\mu\text{mol/g}$)	TFP	TC 24h (oui/non)	Dureté (Shore A)	
					dessus	dessous
Fascat 4202 CL	2,5	38	10 min	Non	18,5	17
TBT	1,3	38	30 min	Non	19	13,5
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH-O}]_3\text{VO}$	0,93	38	5 min	Non	23	13,5
Cl_3VO	0,66	38	5 min	Non	21	12
« NaVO »	6,5	38	> 1 h	Non	19	19

Commentaires

- Les catalyseurs au vanadyl permettent une bonne réticulation. La vitesse de
- 15 prise est largement supérieure à celle du catalyseur au titane et du catalyseur à l'étain. Ils permettent d'atteindre un toucher non collant avant 24 h. La dureté à 7 jours est variable selon les catalyseurs et peut aller jusqu'à 20-23 Shore A en surface au contact de l'air. La face inférieure (au contact du support) présente également un niveau de réticulation suffisant au bout de 7 jours avec une dureté
- 20 toujours supérieure à 12 ShoreA, ce qui met en évidence l'existence d'une réticulation à coeur.

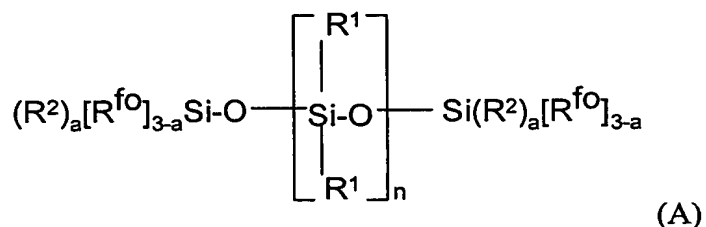
Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

REVENDICATIONS

1- Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère,
 5 composition comprenant au moins un polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable, une charge minérale et un catalyseur de réticulation, caractérisée en ce que le POS présente des extrémités fonctionnalisées non-hydroxylées, notamment des extrémités de type alcoxy, oxime, acyle et/ou énoxy, de préférence alcoxy, en ce que la composition est essentiellement dépourvue de
 10 POS hydroxylés, et en ce que le catalyseur est un composé du vanadium.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend :

-A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable **A** de formule :

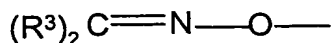


15 dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical
 20 monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants de fonctionnalisation R^{fO} , identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste oxime de formule :

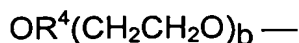
25



avec R^3 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 , un alcényle en C_2 - C_8 ,

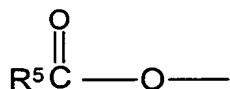
- un reste alcoxy de formule :

5



avec R^4 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 et $b = 0$ ou 1 ;

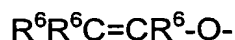
- un reste acyle de formule :



10

avec R^5 représentant un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , ramifié ou non, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique,

- un reste énoxy de formule :



15

avec les R^6 , identiques ou différents, représentant l'hydrogène ou un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , ramifié ou non, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique,

- n a une valeur suffisante pour conférer au POS **A** une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;

20

-B— éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane **B** fonctionnalisée par au moins un radical R^{fo} répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (motif M), $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (motif D), $R^1SiO_{3/2}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux R^1 , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux fonctionnels R^{fo} allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux R^1 sont des radicaux R^{fo} ;

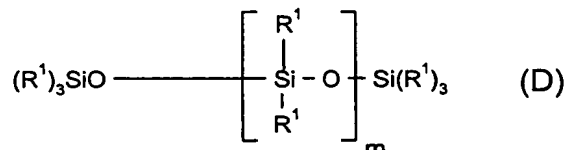
30

-C- éventuellement au moins un réticulant **C** de formule :



avec R^2 , R^{fo} et a étant tels que définis ci-dessus,

5 -D- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane **D** linéaire non réactif et non fonctionnalisé R^{fo} et de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane **A** de formule (A) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (D) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- E- une quantité efficace d'un composé du vanadium **E** comme catalyseur ou accélérateur de réticulation ;
- 15 -F- une charge minérale **F**, notamment chargée de renfort et/ou de bourrage, de préférence à base de silice ;
- H- éventuellement au moins un agent auxiliaire **H**.

3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé **E** est un composé du vanadium au degré d'oxydation 5, et en particulier un composé de formule (E_1) : X_3VO dans laquelle les radicaux X, identiques ou différents, sont choisis parmi : les ligands radicalaires X à 1 électron, notamment alcoxy ou atome d'halogène, e.g. CL, Br et F, et les ligands LX radicalaires à 3 électrons, en particulier un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate, d'un acide carboxylique..

4- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé du vanadium est un vanadate trialcoxy, de préférence choisi parmi : $[(CH_3)_2CHO]_3VO$, $(CH_3CH_2O)_3VO$, $[(CH_3)_3CO]_3VO$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_3VO$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_3VO$.

5- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé **E** est un composé du vanadium au degré d'oxydation 4, et en particulier un composé de formule (E_2) : X_2VO dans laquelle les radicaux **X**, identiques ou différents, sont choisis parmi : les ligands radicalaires **X** à 1 électron, notamment alcoxy ou atome d'halogène, e.g. Br, F ou Cl, et les ligand **LX** radicalaires à 3 électrons, en particulier un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate, d'un acide carboxylique.

6- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composé du vanadium est choisi parmi: $VOCl_2$, $[(CH_3)_2CHO]_2VO$, $(CH_3CH_2O)_2VO$, $[(CH_3)_3CO]_2VO$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_2VO$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_2VO$.

7- Composition selon la revendication 3 ou 5, caractérisée en ce que, dans la formule (E_1) ou (E_2), par groupe alcoxy, on entend un groupe **OR** dans lequel **R** est un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{13} , notamment C_1 - C_8 , de préférence C_1 - C_4 , ou un cycloalkyle en C_3 - C_8 .

8- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé **E** est un composé du vanadium au degré d'oxydation 4 de formule (E_3) : VX_4 dans laquelle les **X**, identiques ou différents, sont choisis parmi les halogènes, notamment Br, F ou Cl, et les alcoxy **OR** avec **R** représentant notamment un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{13} , notamment C_1 - C_8 , de préférence C_1 - C_4 ou un cycloalkyle en C_3 - C_8 .

9- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé du vanadium est choisi parmi: $[(CH_3)_2CHO]_4V$, $(CH_3O)_4V$, $(CH_3CH_2O)_4V$, $[(CH_3)_3CO]_4V$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_4V$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_4V$.

10- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé **E** est un composé du vanadium au degré d'oxydation 3 de formule (E_4) : XVO dans laquelle le radical **X** est un ligand **LX** radicalaires à 3 électrons, en particulier un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate, d'un acide carboxylique.

11- Composition selon la revendication 3, 5, 8 ou 10, caractérisée en ce que, dans la formule (E₁), les ligands LX radicalaires à 3 électrons sont choisis parmi les radicaux acétylacétonato (CH₃COCHCOCH₃) et allyle (CH₂=CH-CH₂).

12- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé E est un composé du vanadium au degré d'oxydation 5 comportant des ligands L₂X radicalaires à 5 électrons, notamment diényles, en particulier cyclopentadiényle.

13- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 10, de préférence 0,5 à 6 parties en poids de catalyseur de réticulation/durcissement E.

14- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les substituants de fonctionnalisation R^{fo} sont de type alcoxy et répondent à la formule OR⁴(CH₂CH₂O)_b-, avec R⁴ représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₈ ; un cycloalkyle en C₃ à C₈ et b = 0 ou 1.

15- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les substituants R¹ des polymères POS A fonctionnalisés, des résines B fonctionnalisées R^{fo} et des polymères facultatifs non fonctionnalisés et non réactifs D sont sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone,

les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

16- Elastomère susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

- 17- Utilisation d'un composé du vanadium tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, comme catalyseur d'une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, composition
- 5 comprenant au moins un polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable et une charge minérale, le POS présentant des extrémités fonctionnalisées non-hydroxylées, notamment des extrémités de type alcoxy, oxime, acyle et/ou énoxy, de préférence alcoxy, la composition étant essentiellement, de préférence totalement, dépourvue de POS hydroxylés.